

学校编号：10384      分类号：\_\_\_\_\_ 密级：\_\_\_\_\_  
学 号：9929001      UDC : \_\_\_\_\_

## 硕 士 学 位 论 文

### 基于 MEMS 技术的氧气微传感器机理研究与设计

颜 黄 苹

指 导 教 师：\_\_\_\_\_ 冯 勇 建 \_\_\_\_\_ 副教授

单 位 名 称：\_\_\_\_\_ 厦 门 大 学 \_\_\_\_\_ 机电工程系

申请学位级别：\_\_\_\_\_ 硕 士 \_\_\_\_\_

专 业 名 称：\_\_\_\_\_ 测试计量技术及仪器 \_\_\_\_\_

论文提交日期：\_\_\_\_\_ 2002.5 \_\_\_\_\_

论文答辩日期：\_\_\_\_\_

学位授予单位：\_\_\_\_\_ 厦 门 大 学 \_\_\_\_\_

答辩委员会主席：\_\_\_\_\_

评 阅 人：\_\_\_\_\_

2002 年 5 月

# **THE STUDY OF MECHANISM AND THE DESIGN OF OXYGEN MICRO-SENSOR BASED ON MEMS**

A Dissertation Presented

By

**Huangping YAN**

Supervisor:

Associate Professor: **Yongjian FENG**

Submitted to the Graduate School of Xiamen University for the

Degree of

**MASTER OF ENGINEERING**

May, 2002

Department of Mechanical and Electrical Engineering

Xiamen University

# 基于 MEMS 技术的氧气微传感器机理研究与设计

研究生：颜黄苹

指导教师：冯勇建副教授

氧气传感器是气体传感器的主要分支之一。氧气传感器已广泛地应用于冶金、食品保鲜、医疗、生物、环保等领域。长期以来，各种氧气传感器的研究异常活跃。传统的氧检测方法能精确地分析氧的浓度，但其成本高、装置复杂、耗时长、使用和维修麻烦，不能满足实时监控或原位、在线测量的要求。大多数的光学氧气传感器灵敏度较低、稳定性较差。有些氧气传感器需要工作在高温下（ $500^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$  以上），要实现室温测量较为困难。气体传感器的敏感性能一般与工作温度密切相关，MEMS 技术很容易将气敏元件和加热元件、温度探测元件制作在一起，保证了气体传感器的优良性能。MEMS（Micro Electro-Mechanical System）技术的发展对于半导体气体传感器的微型化、集成化、智能化、多功能化，以及提高其选择性、可靠性和稳定性都有重要的意义。目前基于 MEMS 技术的氧气微传感器在 IEEE 的各种刊物上已有一些相关的报道。本文的主要研究工作如下：

1. 以配位化合物的晶格结构理论为基础，对于二氧化锆立方固溶体结构进行分析，得出在二氧化锆中掺杂氧化钇，即钇稳定立方相二氧化锆（YSZ），其具有一定的氧离子空位，从而具有离子导电性，并讨论了氧化钇掺杂浓度对 YSZ 电导率的影响。
2. 以溶胶-凝胶（Sol-gel）理论为基础，制备钇稳定立方相二氧化锆（YSZ）溶胶-凝胶膜，并对不同的药品配比进行测试与比较。
3. 提出平板电容式氧气传感器的初始模型，并对其工作机理进行探讨。实验结果表明，该氧气敏感薄膜具有较好的气体选择性和测量重复性。
4. 从传感器微型化方面考虑，结合 MEMS 技术和半导体工艺，设计 MOS 电容式氧气微传感器，并从半导体能带的角度出发，阐明其工作原理。
5. 以 MOS 电容式氧气微传感器的分析为基础，设计 MOSFET 氧气微传感器结构，在器件中集成了加热元件和测温元件。并设计了 MOSFET 氧气微传感器、加热元件及测温元件的具体工艺流程和模版。仿真实验结果表明 MOSFET 氧气微传感器不仅具有一般 MOSFET 的典型特性曲线，并且单位面积电容值（ $2.0 \times 10^{-7} \text{ pF} / \mu\text{m}^2$ ）的微小变化能转换为较明显的电压信号（ $\Delta V_{T_{\max}} = 8 \text{ mV}$ ）。MOSFET 氧气微传感器结构为今后进行 MOSFET 氧气微传感器设计提供一定的参考价值。

关键词：氧气，YSZ，微传感器

# **The Study of Mechanism and the Design of Oxygen**

## **Micro-sensor Based on MEMS**

**Applicant:** Huangping Yan

**Supervisor:** Associate Professor Yongjian Feng

Oxygen sensor is a primary branch of gas sensor. Oxygen sensor has widely applied to a lot of fields, such as metallurgy, keeping-fresh of food, medical treatment, biology, environmental protection and so on. For a long period of time, the study of oxygen sensor has been very active. The methods of traditional oxygen detection can accurately analyze the concentration of oxygen, but those factors such as high cost, complicated device, long time consumption and inconvenient operation and maintenance have restricted the application of real-time monitor and control and online measure. Most optical oxygen sensors can not solve the problems of low sensitivity and poor stability. Some oxygen sensors require working at high temperature ( higher than  $500^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$  ). It is difficult for them to work at room temperature. In a general way, the sensitive performance of gas sensor is closely relative to the working temperature. It is very easy for MEMS to integrate the gas sensitive element, the heater and temperature sensor together. The development of MEMS provides the possibility of micromation, integration, intelligentization, multi-function of semiconductor gas sensor. And it also has very important significance to improve selectivity, reliability and stability of semiconductor gas sensor. Nowadays, there are some reports on oxygen micro-sensor based on MEMS in the references of IEEE. The following is the primary research work in this thesis.

1. Based on the crystal lattice theory of coordinate chemical compound, the crystal lattice of zirconia was analyzed. Some results were obtained that adulterating zirconia with yttria, viz. Yttria-Stabilized Zirconia (YSZ), has some oxygen ion vacancies, sequentially has ionic conductivity. And the influence on YSZ ion conductivity of the different adulterated concentration of yttria was discussed.

2. Based on the theory of Sol-gel, YSZ sol-gel membrane was made. And YSZ sol-gel membranes with the different zirconia concentration were tested.

3. The initial model of flat capacitive oxygen sensor was proposed. Then the working mechanism of flat capacitive oxygen sensor was discussed. The experimental results show that the sensitive membrane is characterized by favorable selectivity and repetition.

4. In view of micromation of sensor and MEMS fabrication processing, MOS capacitive oxygen micro-sensor was devised. According to theory of semiconductor energy band, the working principle of MOS capacitive oxygen micro-sensor was elucidated.

5. Based on MOS capacitive oxygen micro-sensor, the structure of MOSFET oxygen micro-sensor was presented. The heater and temperature sensor are integrated into the device. Then the specific technological process and the masks of MOSFET oxygen micro-sensor, the heater and the temperature sensor were designed. Simulating curves indicate that MOSFET oxygen micro-sensor has the typical characteristic curves alike general MOSFETs. The minute variety of unit area capacitance ( $2.0 \times 10^{-7} \text{ pF} / \mu\text{m}^2$ ) can be transformed into relatively obvious voltage signal ( $\Delta V_{T \max} = 8 \text{ mV}$ ). The structure of MOSFET oxygen micro-sensor provides reference for the design of MOSFET oxygen micro-sensor for the future.

**Key words:** oxygen, YSZ, micro-sensor

# 目 录

第一章 综 述.....	1
§ 1.1 微机电系统.....	1
§ 1.2 气体传感器发展概况.....	3
§ 1.3 氧气传感器简介.....	8
§ 1.4 本课题的任务.....	10
第二章 氧气敏感薄膜.....	11
§ 2.1 YSZ.....	11
§ 2.2 采用溶胶-凝胶法制备氧气敏感薄膜.....	13
§ 2.3 氧气传感器的平板电容式模型.....	15
第三章 MOS 结构氧气微传感器.....	26
§ 3.1 MOS 结构.....	26
§ 3.2 MOS 结构氧气微传感器工作原理.....	30
§ 3.3 MOS 结构氧气微传感器工艺.....	31
第四章 MOSFET 氧气微传感器.....	36
§ 4.1 MOSFET 简介.....	36
§ 4.2 MOSFET 氧气微传感器设计.....	38
§ 4.3 加热元件与测温元件的设计.....	45
§ 4.4 MOSFET 氧气微传感器工艺.....	48
第五章 结论与展望.....	56
§ 5.1 结论.....	56
§ 5.2 展望.....	57
致 谢.....	58
附 录 MASK.....	59
附 录 主要符号索引.....	61
参考文献.....	66

# 第一章 综述

## § 1.1 微机电系统

### § 1.1.1 MEMS

MEMS 技术是近年来随着半导体集成电路微细加工技术和超精密机械加工技术的发展而迅速发展起来的一个研究领域。MEMS ( Micro Electro-Mechanical System ) 即微机电系统，主要是指可批量制作的，集微型机构、微型传感器、微型执行器以及微电信号处理和控制电路为一体的自动化、智能化微型器件或系统。图 1.1 是 MEMS 的模型框图。

MEMS 将电子系统与外部世界有机地联系起来。作为输入信号的各种自然界信息，例如力、光、声、热、磁等，首先通过传感器转换为电子系统可以识别的电信号，通过电子系统控制这些信号，进而发出指令，控制执行部件完成所需要的操作。

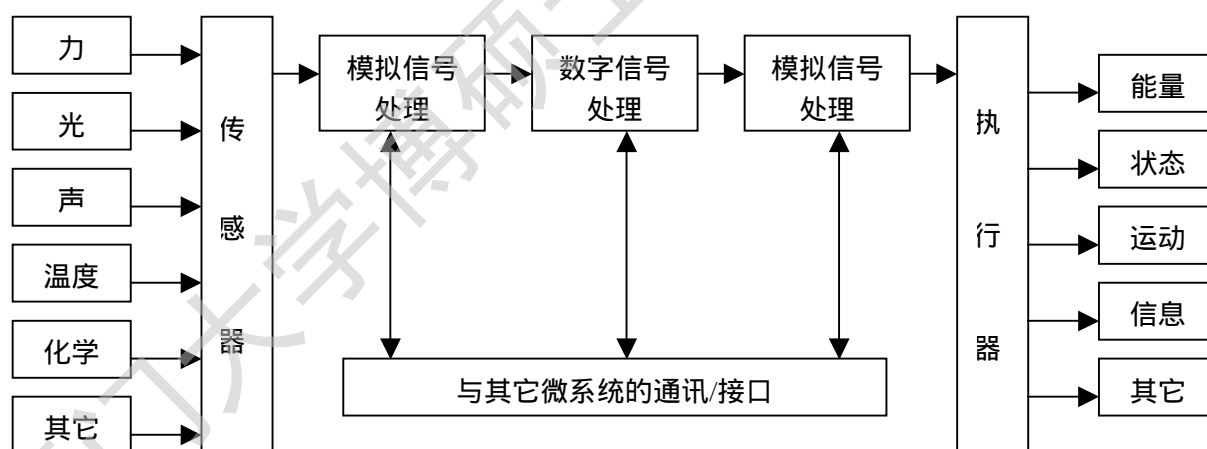


图 1.1 微机电系统模型

MEMS 的特点是：

- (1) 器件的体积小、重量轻、耗能低、响应时间短、灵敏度高。
- (2) 可以批量生产，大大降低生产成本，提高生产效率。
- (3) 以硅为主要材料，机械电气性能优良。
- (4) 可以把不同功能的微传感器、微执行器集成为一体，形成微传感器、微执行器

阵列，甚至可以把多种功能的器件集成在一起，形成复杂的微系统。

- (5) 涉及了电子、机械、材料、制造、控制、物理、化学、生物等学科，体现了 MEMS 的多样性。

MEMS 的微型化、集成化及智能化的特点，使其在很多领域都具有很广阔的应用前景。例如微惯性传感器及其组成的微型惯性组合能应用于卫星控制、汽车自动驾驶、汽车防撞气囊、减震系统、防盗系统；MEMS 还可用于医疗、高密度存储和显示、光谱分析、信息采集等等<sup>[1~4]</sup>。

### § 1.1.2 MEMS 加工技术

常用的制作 MEMS 器件的技术主要有三种。第一种方法以日本为代表，利用传统机械加工的手段，即利用大机器制造小机器，再利用小机器制造微机器；第二种方法以美国为代表，利用化学腐蚀或集成电路工艺技术对硅材料进行加工，形成硅基 MEMS 器件；第三种方法以德国为代表，称为 LIGA 技术。

第一种加工方法可以用于加工一些在特殊场合应用的微机械装置，例如微型机械手、微型工作台等等。

第二种方法与传统 IC ( Integrated Circuit ) 工艺兼容，可以实现微机械与微电子的系统集成，并适合于批量生产，已经成为目前 MEMS 的主流技术。当前硅基微加工技术可分为表面微加工技术 ( Surface Micromachining ) 和体微加工技术 ( Bulk Micromachining )。在以硅为基础的 MEMS 加工技术中，最关键的加工工艺主要包括高深宽比的各向异性腐蚀技术、键合技术及表面牺牲层技术等。各向异性腐蚀指的是利用硅的不同晶向具有不同的腐蚀速率这一特性对硅材料进行加工的方法。腐蚀法包括湿法腐蚀和干法腐蚀。湿法腐蚀是最早用于微机械结构制造的加工方法。湿法腐蚀得到的微机械结构可以达到整个硅片的厚度，具有较高的灵敏度，但该方法与集成电路工艺不兼容，且很难准确控制横向尺寸精度。为了克服湿法腐蚀的缺点，采用干法等离子体刻蚀技术成为微机械加工技术的主流。干法腐蚀是利用粒子轰击对材料的某些部位进行选择性的剔除的一种工艺方法。这种方法包括电感耦合等离子体刻蚀 ( ICP )、反应离子刻蚀 ( RIE )、离子化学刻蚀 ( CAIBE ) 和等离子体刻蚀 ( PE ) 等。键合指的是不利用任何黏合剂，只通过化学键和物理作用将硅片与硅片、硅片与玻璃或其它材料紧密结合在一起。在 MEMS 工艺中，最常用的是硅/硅直接键合和硅/玻璃静电键合技术，还有硅化物键合、有机物键合等等。牺牲层工艺是表面微机械技术的主要工艺。其基本思想是：先在衬底上淀积牺牲层材料，利用光刻，刻蚀成一定的图形，然后淀积作为机械结构的



材料并光刻出所需的图形，再将支撑结构层的牺牲层材料腐蚀掉，这样就可形成悬浮的可动的微机械结构部件。

LIGA 技术可以加工各种金属、塑料和陶瓷等材料，可以得到高深宽比的精细结构，也是一种比较重要的 MEMS 的加工技术。LIGA 技术是指采用深度 X 射线光刻，微电铸成型和塑料铸模等技术相结合的一种综合性加工技术，是进行非硅材料三维立体微细加工的首选工艺。LIGA 是德文 Lithographie（光刻），Galvanoformung（电铸），Abformung（塑铸）三个词的缩写。LIGA 是利用 X 射线光刻技术，通过电铸成型和铸塑形成深层微结构。LIGA 技术首先利用同步辐射 X 射线光刻技术光刻出所需要的图形，然后利用电铸方法制作出与光刻图形相反的金属模具，再利用微塑铸制备微结构。LIGA 技术补偿了表面微机械加工技术的不足<sup>[5~16]</sup>。

### § 1.1.3 MEMS 发展趋势

大多数专家预测的 MEMS 在今后的主要发展趋势综合如下<sup>[5,17,18]</sup>：

- （1）研究方向多样化：MEMS 技术的研究日益多样化，内容涉及了军事、民用等各个应用领域。
- （2）加工工艺多样化：加工工艺多种多样，例如：表面牺牲层工艺、体硅加工工艺、深槽刻蚀与键合工艺结合、LIGA 加工工艺等。
- （3）系统单片集成化：将敏感器件与集成电路集成在同一芯片上。
- （4）MEMS 器件制造与封装技术：将器件制造与封装统一考虑。
- （5）MEMS 技术发展的物理“极限”：器件特征尺寸的不断缩小，将逐渐逼近其物理“极限”。MEMS 技术发展中的“极限”问题成为重大的研究课题。

## § 1.2 气体传感器发展概况

### § 1.2.1 气体传感器简介

人类的日常生活和生产活动与周围气氛环境紧密相关，气氛的变化对人类有极大的影响。例如，气氛中缺氧，会使人感到窒息甚至昏迷致死；气氛中含有毒气体，则会给人体带来更大危害；可燃性气体的泄漏会引起爆炸和火灾，使人的生命和财产遭受巨大的损失。正因为气氛与人类的生命财产密切相关，所以人类很早就开始了对气氛的检测和控制方法的研究。

究。

气体传感器是一种把气体中的特定成分检测出来,并将它转换成电信号的器件,以便提供有关待测气体的存在及其浓度大小的信息。

国外从 30 年代开始研究开发气体传感器,至今已有半个多世纪,品种达到了数百种。气体传感器可用于家庭中常用的煤气、液化石油气、天然气以及矿井中的瓦斯气体泄漏的检测和报警。随着科学技术日新月异的发展,工农业生产的不断进步,人民生活水平的逐渐提高,对气体传感器的需求越来越大。近年来,酸雨、温室效应、臭氧层破坏、环境污染等问题,给气体传感器提出了新的研究课题,增加新的研究内容和难度。检测气体的种类也有很大的扩展,例如检测各种有毒有害气体( $CO$ ,  $NO_2$ ,  $H_2S$ ,  $NO$ ,  $NH_3$ ,  $PH_3$ 等);探测各种可燃性气体( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $CH_4$ 等);探测温室效应气体和污染环境气体;监测和监控汽车尾气、工业废气;探测和分析鱼、肉等食品发出的气味和人的呼气,以了解食品的新鲜度和人的健康状况。

MEMS 技术由于得到集成电路工业的支持,其发展速度异常迅猛。利用该技术制作的微结构气体传感器具有体积小、功耗低、灵敏度高、重复性好、易批量生产、成本低、加工工艺稳定等优点,并且对于气体传感器的集成化、智能化、多功能化,以及提高其选择性、可靠性和稳定性都有重要的意义。许多气体传感器的敏感性能和工作温度密切相关,因而一般要同时制作加热元件和温度探测元件,以探测和监控温度。MEMS 技术很容易将气敏元件和加热元件、温度探测元件制作在一起,保证了气体传感器的优良性能。目前,微结构气体传感器已逐渐成为气体传感器领域的一种主要结构形式<sup>[19~21]</sup>。

### § 1.2.2 微结构气体传感器的分类<sup>[20~28]</sup>

微结构气体传感器是采用微电子、微机械加工和薄膜技术制成的气敏元件。现在已研制开发出的微结构气体传感器的种类繁多,目前尚无统一的分类标准,按照所用的气敏材料和气敏特性的不同,可分为半导体式、固体电解质式、电化式、接触燃烧式、高分子式等几种类型。

#### § 1.2.2.1 半导体气体传感器

这种传感器主要使用半导体气敏材料。自从 1962 年半导体金属氧化物陶瓷气体传感器问世以来,半导体气体传感器由于具有灵敏度高、响应时间快等优点,其产品发展非常迅速,

目前已成为世界上产量最大、应用最广的传感器之一。按检测不同气敏特征量的方式可分为电阻式和非电阻式两种。

电阻式半导体气体传感器是通过检测气敏元件电阻随气体含量的变化情况而工作的,主要使用金属氧化物陶瓷气敏材料。传统的半导体气体传感器主要有  $\text{SnO}$ 、 $\text{SnO}_2$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  三大类,近年研究开发了许多新材料:

(1)单一金属氧化物材料有:  $\text{WO}_3$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{BaO}_2$ 、 $\text{CdO}$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$  等。

(2)复合金属氧化物材料有:  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 、 $\text{NiCuO}$ 、 $\text{La}_{2-x}\text{SrCuO}_4$ 、 $\text{Ca}_x\text{La}_{2-x}\text{FeO}_3$ 、 $\text{SmFeO}_3$ 、 $\text{CaZrO}_3$ 、 $\text{CdMnO}_4$ 、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{AlVO}_4$ 、 $\text{CdSnO}_3$  等。

(3)混合金属氧化物材料有:  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO} - \text{CuO}$ 、 $\text{CdO} - \text{SnO}_2$ 、 $\text{SnO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$  等。

这些新型材料的研究和开发,大大提高了气体传感器的特性和应用范围,例如  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  可检测 45 ppm 的  $\text{NO}_2$ 、 $\text{WO}_3$  对空气中微量的  $\text{NH}_3$  可检测范围为 5 ppm ~ 50 ppm、 $\text{ZnO} - \text{CuO}$  对 200 ppm 的  $\text{CO}$  非常敏感。

非电阻式半导体气体传感器是利用气敏元件的电压或电流随气体含量而变化的原理工作的。主要有 MOS 二极管式和结型二极管式以及场效应管气体传感器。主要检测氢和硅烷气等可燃性气体,例如用半导体材料  $6H - \text{SiC}$  制成的  $\text{Pt} - \text{SiO}_2 - \text{SiC}$  ( $\text{Pt} - \text{MoSiC}$ ) 气体传感器,用来测量丙烷和丁烷等。主要优点是灵敏度高,但制作工艺比较复杂,成本高。

### § 1.2.2.2 固体电解质气体传感器

固体电解质气体传感器使用固体电解质气敏材料做气敏元件。其原理是气敏材料在通过气体时产生离子,从而形成电动势,通过测量电动势从而测量气体的浓度。由于这类传感器电导率高、灵敏度和选择性好,得到广泛的应用。这类传感器可分为通用固态电解质和气敏固态电解质两种。通用固态电解质是指不受被测气体所限制,可制成多种气敏传感器的固态电解质。而气敏固态电解质是指固态电解质本身具有气敏功能,而且是只对某一种气体具有气敏作用的固态电解质材料。这类传感器中最具有代表性的是高温氧气传感器,其可分为电

位式氧传感器和极限电流式氧传感器。其中极限电流式温漂小，灵敏度高，测量范围大，而且微机械加工技术能精确控制微电极的尺寸。因此微结构的固态电解质气体传感器中主要采用这一类型。

### § 1.2.2.3 电化学式气体传感器

电化学气体传感器可分为原电池式，定电位电解式、电量式，离子电极式四种类型。原电池式气体传感器通过检测电流来检测气体的浓度。近年来，又开发了检测酸性气体和毒性气体的原电池式传感器。定电位式传感器是通过测量电解时流过的电流来检测气体的浓度，和原电池式不同的是，它需要由外界施加特定电压，它除了能检测  $CO$ 、 $NO$ 、 $NO_2$ 、 $O_2$ 、 $SO_2$  等气体外，还能检测血液中的氧浓度。电量式气体传感器是通过被测气体与电解质反应产生的电流来检测气体的浓度。离子电极式气体传感器出现得较早，通过测量离子极化电流来检测气体的浓度。电化学气体传感器主要的优点是检测气体的灵敏度高，选择性好。此类传感器一般使用液体电解质，输出为气体直接氧化或还原产生的电流，也可以是离子作用于离子电极产生的电动势。其测量范围宽，选择性好，测量精度高。并且随着 MEMS 技术的发展，已开始开发研究微结构形式的电化学传感器。微结构电化学气体传感器的微电极具有较短的分布电场，较好地克服了传统电化学气体传感器中由于采用大电极所带来的输出信号易受流速影响的问题，并且微电极具有响应速度快，信噪比高，电流密度大等优点。

### § 1.2.2.4 接触燃烧式气体传感器

接触燃烧式气体传感器可分为直接接触燃烧式和催化接触燃烧式两种，其工作原理是：气敏材料如  $Pt$  电热丝等在通电状态下，可燃性气体氧化燃烧或者在催化剂作用下氧化燃烧，电热丝由于燃烧而生温，从而使其电阻值发生变化，测量电阻的变化从而测量气体的浓度。这种传感器只能测量可燃气体，对不燃烧气体不敏感。例如在铂丝上涂敷活性催化剂  $Rh$  和  $Pd$  等制成的传感器，能检测各种可燃气体，这种传感器称为热导性传感器，普遍适用于石油化工厂、造船厂、矿井隧道和浴室厨房的可燃性气体的监测和报警。该传感器在环境温度下非常稳定，并能对爆炸下限的绝大多数可燃性气体进行检测。

### § 1.2.2.5 高分子气体传感器

利用高分子气敏材料的气体传感器近年来得到很大的发展。高分子气敏材料由于具有易

操作性、工艺简单、常温选择性好、价格低廉、易与微结构传感器和声表面波器件相结合等特点,在毒性气体和食品鲜度等方面的检测具有重要作用。根据所用材料的气敏特性,这类气体传感器可分为:通过测量高分子气敏材料的电阻来测量气体浓度的高分子电阻式气体传感器,目前的材料主要有酞菁聚合物、LB膜,聚吡咯等,其主要优点是制作工艺简单,成本低廉;根据气敏材料吸收气体时形成浓差电池,测量输出的电动势就可测量气体浓度的浓差电池式气体传感器,目前主要有聚乙烯醇—磷酸等材料;根据高分子气敏材料吸收气体时,声波在材料表面上的传播速度或频率发生变化,通过测量气体速度或频率来测量气体浓度的声表面波(SAW)式气体传感器,主要气敏材料有聚异丁烯、氟聚多元醇等,用来测量苯乙烯和甲苯等有机蒸汽;根据高分子气敏材料吸附气体时,材料的重量发生变化,由于涂敷在石英振子上材料重量的变化,引起石英振子的共振频率变化,通过测量共振频率来测量气体浓度的石英振子式气体传感器,主要材料有胺基十一烷基硅烷和三乙醇胺等材料,用来测量醋酸蒸汽和 $SO_2$ 等气体。高分子气体传感器,对特定气体分子具有灵敏度高、选择性好的优点,且结构简单,可在常温下使用,补充其它气体传感器的不足,发展前景良好。

### § 1.2.3 微结构气体传感器的发展趋势

微结构气体传感器的研究是一种涉及面广、难度大、多学科交叉的工作。长期以来,稳定性差和选择性差一直是制约气体传感器发展的两大障碍,也是今后研究工作需要解决的两大大难题。微气体传感器的发展趋势综合如下:

- (1) 气敏材料、制作工艺方面的研究:对传统的气敏材料进行掺杂、改性和表面修饰等处理,并对制作工艺进行改进和优化,提高气体敏感膜的选择性和稳定性;研究和开发复合型和混合型半导体气敏材料和高分子气敏材料,使得新的气敏材料对不同气体具有高灵敏度、高选择性、高稳定性。
- (2) 开拓新型气体传感器:研究开发石英振子式气体传感器、微生物气体传感器、高分子声表面波气体传感器等新型气体传感器。
- (3) 传感结构、机理及系统集成方面的研究:在继续研制开发新颖结构的同时,对现有的结构进行优化改进,使其性能更趋完善。
- (4) 采用计算机技术实现智能化:气体传感器阵列和计算机技术相结合,出现了智能气体传感器系统——电子鼻,其具有自动识别不同种类的气体,自动寻找气源的功能。电子鼻可以对食品、香料、啤酒等进行鉴别与检测,也可以模仿狗鼻进行破译侦察。研制开发

新型仿生电子鼻是未来气体传感器发展的主要方向<sup>[21~24, 27~29]</sup>。

### § 1.3 氧气传感器简介

氧气传感器是传感器的主要分支之一。按结构分,有体型、薄膜型、厚膜型、集成型和复合型;按材料分,有陶瓷型、半导体型、单晶型、光导纤维型和高分子型;按原理分,有电化学式、电阻式、光学式和磁电式。现有氧气传感器已广泛地应用于冶金、电力、交通、食品保鲜、医疗、动力、生物、环保和国防等行业,如生命科学中含氧量的测量、烟气测氧、检测和控制燃料燃烧、汽车尾气测量、控制空燃比(A/F)和减少尾气中的NO,测量微量氧便于食品的保质等等。

传统的氧检测方法如气相色谱法、磁式氧分析仪等能够精确地分析氧的浓度,但其成本高、装置复杂、使用和维修都比较麻烦,特别是对于一些需要在原位、在线测量的场合其使用受到很大限制。

近年来,各种氧气传感器的研究很多。目前,可在室温下工作的克拉克(Clark)型氧电极氧传感器是基于氧在阳极上的还原反应,但这个反应速度受到氧在高分子膜内的扩散速度所限制。若存在其他影响氧的扩散速度的因素,就会引起一定的测量误差。并且这种氧电极氧传感器要实现固态化和小型化仍有许多问题需要解决。

Winkler 滴定型氧传感器相对于 Clark 型氧电极氧传感器较准确,但所耗时间长,操作过程繁琐,不能满足实时监控或原位、在线测量的要求。

光学氧传感器是基于一些有机染料、多环芳香烃及过渡金属的络合物的荧光或磷光的猝灭原理研制的。这类传感器不耗氧、不存在电磁场的干扰。并且随着光纤技术的发展,这类传感器的微型化成为可能。基于荧光猝灭的氧传感器工作原理为:将装有蓝色发光二极管和感应光纤的扫描探头位于样品正下方,感应膜内的钌络合物被发光二极管激发产生荧光。所发射的荧光被样品中的氧猝灭,氧含量越高,猝灭程度越大。猝灭后的光学信号被位于探头中心的光纤感应,经滤光片(>550 nm)滤光后的荧光信号经光电倍增管放大和数模转换后输入计算机。探头位置的调整、数据的采集及处理都是在计算机的自动控制下进行的。荧光

强度与氧浓度或氧分压的关系遵循 Stern-Volmer 方程:  $\left(\frac{I_0}{I}\right) = 1 + kP_{O_2}$ 。  $I_0$  和  $I$  分别表示

在缺氧和有氧存在时的荧光强度,  $k$  是 Stern-Volmer 猝灭常数。Ocean Optics 公司基于荧光

猝灭的氧传感器的性能指标如下：动态范围  $0 \sim 40.7 \text{ ppm}$ ，响应时间  $\leq 50 \text{ ms}$ ，温度范围  $-80^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$ ，分辨率  $0.003 \text{ ppm}$ 。

$\text{ZrO}_2$  氧传感器是一种广泛用于燃烧过程控制、气氛控制和气体排放控制的化学传感器，主要用于空燃比 (A/F) 的控制中以减少汽车尾气等有害气体的排放量和提高燃烧效率。基于氧化锆固体电解质，可制成浓差电池型或极限电流型氧传感器。此类传感器一般工作在高温下 ( $500^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$  以上)，要实现在室温下工作较为困难。Cambridge Sensotec 公司的  $\text{ZrO}_2$  氧气传感器的满量程范围为  $10e-17 \text{ ppm} \sim 100\%$  氧气。浓差电池型的氧气传感器以高温下有强氧离子导电性的  $\text{ZrO}_2$  电解质作电池，金属铂  $\text{Pt}$  作电极，当电池两电极表面的氧分压不等时，形成一个氧浓差电池： $p, \text{Pt} / \text{ZrO}_2, \text{Y}_2\text{O}_3 / \text{Pt}, p_0$  并产生电池电动势 (以下简称池电势)，其池电势与氧分压遵循能斯特方程： $E = RT / 4F \ln(p_0 / p)$ 。式中  $R$  为气体常数， $F$  为法拉第常数， $T$  为电池工作温度， $p_0$  为参比气体中的氧分压， $p$  为待测气体中的氧分压。电池电极反应为：负极： $\text{O}_2(p_0) + 4e \rightarrow 2\text{O}^{2-}$  正极： $2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2(p) + 4e$  电池总反应为： $\text{O}_2(p_0) \rightarrow \text{O}_2(p)$ 。极限电流型的氧气传感器是在片状  $\text{ZrO}_2$  电解质的两侧涂以  $\text{Pt}$  电极，并把它置于一侧有小孔的腔中。当给电解质外加电压时，气氛中的氧将通过小孔从电解质的一侧向另一侧，当电压逐渐从零增大时，电流最初随电压升高而增大，但由于小孔对氧扩散的限制，最终达到饱和，称饱和电流 (或称界限电流)。饱和电流的大小基本上与气氛中的氧浓度成正比，因此可以通过饱和电流的测量标定气氛中的氧浓度，可以获得一族类似晶体三极管特性曲线的恒电流特性曲线，这特性曲线与被测氧浓度一一对应。这就是限流型氧传感器测氧的基本原理。NGK SPARK PLUG 公司的限流型氧传感器能测量的氧气浓度为  $0.1\% \sim 95\%$ ，响应时间为  $10 \text{ s}$ 。

$\text{TiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$  等氧化物半导体氧传感器是一种阻抗变化型氧传感器，根据环境中的氧分压自身进行氧化或还原反应，使材料的电阻发生变化。此类传感器结构简单、尺寸小，响应时间快，但寿命较短<sup>[30-34]</sup>。 $\text{TiO}_2$  氧敏元件的制备采用厚膜陶瓷工艺，首先在氧化铝陶瓷基片上印制铂  $\text{Pt}$  电极。把半导化后的  $\text{TiO}_2$  敏感材料与玻璃粉混合，再加入有机载

体制成敏感浆料把敏感浆料印刷在带铂电极的陶瓷基片上 ,最后经过高温烧结制成所需的氧敏元件。

## § 1.4 本课题的任务

本课题所研究的氧气微传感器以钇稳定立方相二氧化锆(YSZ: Yttria-Stabilized Zirconia)作为氧气的敏感膜,在常温下对氧气有较好的响应。本课题的任务之一就是对  $\text{ZrO}_2$  的晶格结构进行分析,并采用溶胶-凝胶的方法制备 YSZ 敏感膜;任务之二就是对以 YSZ 为敏感膜的氧气传感器的电容式模型进行机理探讨、设计实验,并对实验结果进行分析;任务之三就是根据对氧气传感器的电容式模型分析的结果,设计 MOS 结构的氧气微传感器,分析其主要工作原理,并结合半导体工艺,设计 MOS 结构的氧气微传感器的具体工艺流程;任务之四就是在 MOS 结构的氧气微传感器的基础上设计 MOSFET 结构的氧气微传感器,阐述其基本工作原理;任务之五就是设计加热元件和测温元件,与 MOSFET 氧气微传感器集成为一体,设计具体的工艺流程及模版。



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库